



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 102 933**

⑫ Número de solicitud: **9400144**

⑬ Int. Cl.<sup>6</sup>: **C01G 43/025**

⑭

## SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑮ Fecha de presentación: **26.01.94**

⑯ Prioridad: **01.02.93 US 011561**

⑰ Fecha de publicación de la solicitud: **01.08.97**

⑱ Fecha de publicación del folleto de la solicitud: **01.08.97**

⑲ Solicitante/s: **General Electric Company**  
**1 River Road**  
**Schenectady, New York 12345, US**

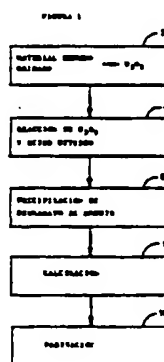
⑳ Inventor/es: **Larson, Richard Ingwald;**  
**Flaherty III, Thomas Joseph;**  
**Becker, William Richard y**  
**Chilton, Michael Ray**

㉑ Agente: **Carpintero López, Francisco**

㉒ Título: **Procedimiento para recuperar material menudo, polvo y pastillas de  $UO_2$  y producir pastillas de  $UO_2$  con alta densidad de sinterizado.**

㉓ Resumen:

Procedimiento para recuperar material menudo, polvo y pastillas de  $UO_2$  y producir pastillas de  $UO_2$  con alta densidad de sinterizado. Un procedimiento para recuperar materiales menudos de  $UO_2$  que produce una pastilla de alta densidad de sinterizado. El menudo se oxida en un horno a alta temperatura para obtener  $U_3O_8$ . Las partículas de  $U_3O_8$  procedentes del horno de oxidación se hacen reaccionar con ácido nítrico para obtener una solución de nitrato de uranilo que cumple los requisitos de concentración y de ácido libre del procedimiento de precipitación ADU (diuranato amónico). Se lleva a cabo un procedimiento de precipitación ADUU (diuranato amónico) controlado en dos etapas para obtener partículas de diuranato amónico (ADU) con un tamaño y una morfología que conduce a un polvo de  $UO_2$  de alta área superficial con excelentes características cerámicas de la pastilla sinterizada. Tras una calcinación y reducción con hidrógeno a  $UO_2$ , se pasiva el polvo de  $UO_2$  de alta área superficial.



ES 2 102 933 A1

## DESCRIPCION

## Campo de la invención

Esta invención se refiere de modo general a la fabricación de combustible nuclear fisiónable compuesto por óxidos de uranio enriquecido para empleo en reactores nucleares. De modo particular, la invención se refiere a un procedimiento de producción para recuperar materiales menudos de dióxido de uranio, tales como pastillas sinterizadas, pastillas verdes y polvo de horno de calcinación.

## Antecedentes de la invención

Los óxidos de uranio con grado de combustible nuclear fisiónable para servicio en reactores nucleares de centrales eléctricas se producen comúnmente a partir de hexafluoruro de uranio. Un procedimiento químico básico practicado en la industria para llevar a cabo comercialmente la conversión química del hexafluoruro de uranio en óxido de uranio para combustible nuclear es el comúnmente conocido en la técnica como procedimiento "húmedo". El procedimiento es "húmedo" en el sentido de que las reacciones de conversión se efectúan o se llevan a cabo dentro de un medio acuoso o fase líquida, con los reactivos en solución y/o suspensión sólida en los mismos. Típicamente, el denominado procedimiento húmedo comprende la hidrólisis de hexafluoruro de uranio ( $\text{UF}_6$ ) en agua líquida para formar el producto de hidrólisis fluoruro de uranilo ( $\text{UO}_2\text{F}_2$ ), añadiendo hidróxido amónico al fluoruro de uranilo para precipitar el fluoruro de uranilo como diuranato amónico ( $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ ) sólido, y luego la deshidratación de los sólidos y la calcinación en una atmósfera reductora para producir un óxido de uranio (por ejemplo,  $\text{UO}_2$ ). Esta versión del procedimiento húmedo se denomina frecuentemente procedimiento "ADU", puesto que trae normalmente como consecuencia la formación de diuranato amónico.

Los óxidos de uranio producidos comercialmente por estos Procedimientos convencionales están compuestos por polvo poroso relativamente fino que no puede utilizarse tal cual como combustible en un reactor nuclear. Típicamente, no se trata de un polvo de tamaño relativamente uniforme que fluya libremente, sino más bien bloques y aglomerados de partículas de tamaño variable, inadecuados para ser empaquetados uniformemente en unidades de densidad consistente y adecuada. Estos polvos de óxido de uranio tienen a menudo elevadas áreas superficiales de partículas.

De este modo, el producto de óxido de uranio en bruto derivado de la conversión química se procesa normalmente por medio de procedimientos convencionales de refinado de polvo, como molido y clasificación de partículas, para proveer polvos de tamaño adecuado. Este procesamiento incluye frecuentemente la mezcla de polvos de óxido de uranio con diferentes tamaños o márgenes de tamaño de partículas y de distintas procedencias. Habitualmente, los óxidos de uranio en polvo se manejan y se transportan entre dichas operaciones de procesamiento por medios neumáticos. Por ello, los óxidos de uranio están sometidos a largas exposiciones al aire, y por tanto al oxígeno.

Los polvos de óxido de uranio procesados adecuadamente se prensan para moldear pastillas "verdes" o inquemadas que a continuación se sinterizan para que las partículas de polvo individuales de las mismas se fundan y formen un cuerpo integral, con una densidad unitaria del 95 al 97% de la densidad teórica del óxido de uranio, y adecuado para su empleo en el sistema de combustible de un reactor nuclear.

El dióxido de uranio constituye una excepción a la ley de las proporciones definidas, puesto que el " $\text{UO}_2$ " tiene realmente una fase estable, única, cuya composición puede variar entre  $\text{UO}_{1.7}$  y  $\text{UO}_{2.5}$ . La conductividad térmica del óxido de uranio disminuye cuando aumenta la relación de oxígeno a uranio (O/U). Así pues, para su utilización como combustible de reactores nucleares, se prefiere un dióxido de uranio que tenga una relación O/U lo más baja posible, para que el calor generado en el interior del material combustible en fisión pueda pasar con la mejor eficiencia a un medio externo de transferencia de calor. Sin embargo, puesto que el polvo de dióxido de uranio se oxida fácilmente en el aire y absorbe humedad, la relación O/U del polvo tiende a aumentar significativamente hasta sobrepasar lo aceptable en un combustible nuclear para un funcionamiento efectivo de un reactor nuclear.

Durante el procedimiento de conversión química citado anteriormente se producen materiales menudos de  $\text{UO}_2$ , como pastillas sinterizadas, pastillas verdes y polvo de calcinación. Estos materiales se reciclan de modo convencional. Habitualmente, los materiales menudos de  $\text{UO}_2$  procedentes de la fábrica se oxidan en un horno a alta temperatura para obtener  $\text{U}_3\text{O}_8$  y después se hace reaccionar el  $\text{U}_3\text{O}_8$  con ácido nítrico para obtener soluciones de nitrato de uranilo. En estas soluciones, el uranio puede precipitarse con hidróxido amónico para obtener diuranato amónico (ADU). El precipitado de diuranato amónico (ADU) puede o no secarse, antes de procesarlo en el calcinador en atmósfera reductora de hidrógeno para obtener polvo de  $\text{UO}_2$ .

Habitualmente este polvo de  $\text{UO}_2$  tiene una baja densidad de sinterizado, menos de 10,60 g/cm<sup>3</sup> o del 96,6% de la densidad teórica, como muestra la Figura 7 de un artículo titulado "Influencia de las condiciones de precipitación sobre las propiedades de los polvos de diuranato amónico y dióxido de uranio", por J. Janov y otros, Journal of Nuclear Materials, Vol. 44, pág. 161-174 (1972). Otras características de las pastillas sinterizadas son elevada porosidad abierta, microestructura no uniforme y rendimiento pobre de la producción, es decir, grietas radiales, escamas en los extremos, etc. Janov y otros lo atribuyeron a los grandes aglomerados formados durante el paso de precipitación de diuranato amónico (ADU).

Particularmente, Janov y otros descubrieron que el pH al que se producía la precipitación era el parámetro más importante para determinar el tamaño de los aglomerados de diuranato amónico (ADU) y la velocidad de sedimentación y la filtrabilidad de la lechada. En la precipitación de doble etapa, se determinaron las propiedades del diuranato amónico (ADU) por la proporción de

uranio precipitado a diferentes valores de pH.

Específicamente, Janov y otros indicaron que la naturaleza física del diuranato amónico (ADU), así como su composición química, cambian con el pH de precipitación. El tamaño de los cristalizados y aglomerados de diuranato amónico (ADU) disminuye con el aumento del pH de precipitación, resultando en una disminución de la filtrabilidad y de la velocidad de sedimentación de las lechadas de diuranato amónico (ADU). El diuranato amónico (ADU) más filtrable se obtuvo a Ph 3,5, en donde existe una meseta en la curva de dosificación nitrato de uranilo-hidróxido amónico. El diuranato amónico (ADU) es parcialmente soluble en esta región, y se forman grandes cristalizados y aglomerados. Sin embargo, no se recupera todo el uranio de la solución como diuranato amónico (ADU) hasta que no se alcanza un pH 6-7.

Janov y otros descubrieron que el tamaño de los aglomerados de  $UO_2$  venía determinado por la manera en que se había precipitado el diuranato amónico (ADU) de origen. Una reducción a unos 600°C convertía químicamente el diuranato amónico (ADU) en  $UO_2$  y provocaba cambios en el tamaño del cristalizado, pero los aglomerados permanecían esencialmente intactos. El tamaño de los aglomerados de  $UO_2$  estaba gobernado principalmente por las condiciones de precipitación. Por otra parte, se descubrió que el tamaño de los aglomerados de polvo de  $UO_2$  era un parámetro más importante que el área superficial para determinar la capacidad de sinterización del polvo. No existía una correlación general entre el área superficial del  $UO_2$  y la densidad de sinterizado de las pastillas de  $UO_2$ .

Janov y otros concluyeron además que cuanto más cantidad de uranio precipitaba a pH 3,5, mayor era la proporción de grandes aglomerados en el diuranato amónico (ADU) y el consiguiente polvo de  $UO_2$ . A medida que el porcentaje de uranio precipitado a pH 3,5 subía del 75%, disminuía rápidamente la densidad de sinterizado conseguida con los polvos de  $UO_2$  derivados del diuranato amónico (ADU). Los grandes aglomerados presentes en el polvo de  $UO_2$  poco sinterizable afectaban a la microestructura de las pastillas sinterizadas. Las pastillas fabricadas con  $UO_2$  que contenga solo aglomerados pequeños tienen granos mucho más pequeños y generalmente se obtiene una pastilla más densa con microestructura uniforme. Los polvos que contenían grandes aglomerados dieron pastillas sinterizadas de baja densidad y microestructura no uniforme.

#### Resumen de la invención

La presente invención es un procedimiento de producción mejorado para recuperar materiales menudos de  $UO_2$ , tales como pastillas sinterizadas, pastillas verdes y polvo de horno de calcinación. El polvo de  $UO_2$  obtenido por este procedimiento tiene excelentes cualidades cerámicas que sobrepasan a las del material de origen, produciendo pastillas sinterizadas con densidad de sinterizado extremadamente elevada, pocos defectos tales como escamado de los extremos, grietas radiales, etc., y poca porosidad abierta. El margen de densidad de sinterizado que apareció en la producción es de 98,5 a 99,5% de la densi-

dad teórica o 10,80 a 10,92 g/cm<sup>3</sup> mientras que la porosidad abierta tiene un margen de 0,000 a 0,023%.

Los materiales menudos de  $UO_2$  sometidos a este procedimiento contienen cantidades muy pequeñas de otras impurezas metálicas, por lo que se elimina la necesidad de purificar la solución de nitrato de uranilo por extracción con disolventes. El menudo se oxida en un horno a alta temperatura para obtener  $U_3O_8$ . Después de la oxidación del menudo, el procedimiento según la invención obtiene polvo de  $UO_2$  de propiedades cerámicas únicas. Los pasos críticos de este procedimiento son los siguientes: (1) se controla la reacción química de  $U_3O_8$  sólido y ácido nítrico para obtener una solución de nitrato de uranilo que cumpla los requisitos de concentración y de ácido libre del procedimiento de precipitación ADU (diuranato amónico); (2) se controla el procedimiento de precipitación ADU (diuranato amónico) de doble etapa para producir partículas de diuranato amónico (ADU) con tamaño y morfología tales que conduzcan a un polvo de  $UO_2$  con área superficial elevada y excelentes características cerámicas de la pastilla sinterizada; y (3) tras una calcinación y reducción con hidrógeno a  $UO_2$ , se pasiva el polvo de  $UO_2$  de área superficial elevada.

El procedimiento de la invención elimina las malas características cerámicas de la pastilla sinterizada final. El polvo producido puede sinterizarse a alta densidad, baja porosidad abierta y microestructura uniforme con pocos defectos.

#### Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es un diagrama de flujo que muestra la secuencia de pasos de acuerdo con la realización preferida del procedimiento de la invención;

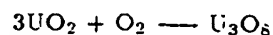
La Fig. 2 es un gráfico de datos experimentales que muestra la solubilidad del nitrato de uranilo en función de la temperatura para concentraciones de ácido nítrico de: ( ) 13, ( ) 3, (+) 1 y (\*) 0 N.

La Fig. 3 es un gráfico de datos experimentales que muestra la solubilidad del nitrato de uranilo en función de la concentración de ácido nítrico a temperatura ambiente (25°); y

La Fig. 4 es un gráfico de datos experimentales (+) superpuestos sobre la curva de solubilidad de la Fig. 3.

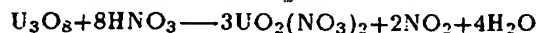
#### Descripción detallada de la realización preferida

En la Fig. 1 se muestra un diagrama de flujo del procedimiento para recuperar menudo de  $UO_2$  según la realización preferida de la invención. El menudo de  $UO_2$  se oxida para formar  $U_3O_8$  (paso 2) por la reacción:



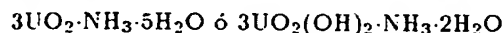
Las partículas de  $U_3O_8$  Procedentes del horno de oxidación se hacen reaccionar con ácido nítrico ( $HNO_3$ ) para obtener una solución de nitrato de

uranilo (paso 4) acompañada por la emisión de gases  $\text{NO}_x$  según la fórmula:

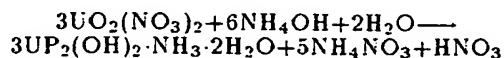


La solución de nitrato de uranilo se introduce entonces en un procedimiento de precipitación de doble etapa (paso 6), y se hace reaccionar con hidróxido amónico para formar una lechada concentrada de partículas de diuranato amónico (ADU).

La precipitación de diuranato amónico (ADU) de una solución de nitrato de uranilo produce diuranato amónico (ADU) Tipo II, que tiene la siguiente fórmula tal como se determina por difracción con rayos X:



Así pues, la reacción de precipitación del diuranato amónico (ADU) puede escribirse como sigue:



aunque, durante el paso de precipitación de la primera etapa, probablemente se forme también diuranato amónico (ADU) Tipo I, que es hidróxido de uranilo  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ .

La lechada de diuranato amónico (ADU) se centrifuga para retirar el agua amoniacada y después se calcina. La calcinación (paso 8 de la Fig. 1) elimina el agua y el amoníaco residuales, obteniéndose óxido de uranio ( $\text{U}_3\text{O}_8$ ). El  $\text{U}_3\text{O}_8$  se reduce en una atmósfera de hidrógeno a alta temperatura, es decir a temperaturas superiores a  $400^\circ\text{C}$ , para formar polvo de  $\text{UO}_2$ . Por último, se pasiva el polvo reactivo (paso 10) para evitar la combustión u oxidación excesiva durante el resto de las operaciones de preparación y prensado del polvo.

El procedimiento de precipitación se realiza en dos etapas. La primera etapa supone la precipitación con amoníaco de no más del 65% en peso del uranio como diuranato amónico (ADU) (con una precisión de la medida de  $\pm 2\%$ ). La lechada resultante de partículas de diuranato amónico (ADU) fluye hasta un tanque de recogida que asegura un 65% o menos de precipitado. La segunda etapa completa el procedimiento de precipitación (ADU) con la solución a pH 7,3.

Durante la primera etapa, el flujo de amoníaco se controla de modo que el  $65\% \pm 2\%$  del uranio se precipite como diuranato amónico (ADU) y se neutralice todo el ácido libre (N). La concentración de nitrato de uranilo y de ácido libre en el producto de alimentación a la primera etapa de precipitación se mide con precisión, utilizando micropipetas, antes de añadir amoníaco a la solución. Para determinar la cantidad de amoníaco a añadir, se desarrolló un algoritmo de cálculo sobre la base de esta reacción de hidróxido amónico y de nitrato de uranilo. El algoritmo de cálculo para la precipitación de diuranato amónico (ADU) es el siguiente:

Flujo de nitrato de uranilo ( $\text{UNH}$ ) =  $14.59 (\text{R}/\text{C}_u)$   
 Flujo de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) =  $(\text{UNH}) (2\text{C}_u\text{P} / 238 + \text{N})$   
 Flujo de agua =  $(\text{NH}_3) (\text{M}_2 / \text{M}_1 - 1)$

donde R es el caudal de  $\text{UO}_2$  (kg/h);  $\text{C}_u$  es la concentración de uranio (g U/litro); N es la molaridad del ácido nítrico; P es la fracción de uranio precipitada en el primer precipitador; y  $\text{M}_1$ ,  $\text{M}_2$  son las molaridades de  $\text{NH}_3$  diluido y concentrado, respectivamente.

Con las mediciones anteriores como entradas al algoritmo, puede determinarse la cantidad exacta de hidróxido amónico que precipitará 65% de uranio con una precisión de  $\pm 2\%$ . Si el porcentaje de diuranato amónico (ADU) precipitado es mayor del 67%, no se consiguen las excelentes propiedades cerámicas de las pastillas sinterizadas, es decir, se observa una densidad de sinterizado más baja, menor del 97,5% de la densidad teórica, y aparecen más defectos superficiales tales como escamado de extremos, grietas radiales, etc.

En la microestructura o en las mediciones del tamaño de las partículas de diuranato amónico (ADU) no se observan los grandes aglomerados de diuranato amónico (ADU) descritos en el citado artículo de Janov y otros. Ello puede atribuirse al procedimiento de precipitación de la invención.

El procedimiento de precipitación requiere que la solución de nitrato de uranilo de alimentación tenga una concentración de uranio de 180 a 240 g U/litro, y una concentración de ácido libre menor de 1 mol/litro. Para cumplir estos requisitos, la reacción ácido nítrico -  $\text{U}_3\text{O}_8$  que produce nitrato de uranilo se lleva a cabo bajo condiciones específicas.

La solubilidad del nitrato de uranilo depende en gran medida de la concentración en ácido nítrico de la solución inicial, como se aprecia en la Fig. 2. Según aumenta la concentración de ácido disminuye la solubilidad, y se precipitan de la solución partículas cristalinas de hexahidrato nitrato de uranilo. La Fig. 3 muestra la solubilidad del nitrato de uranilo a temperatura ambiente.

Se obtuvieron datos experimentales para definir los parámetros importantes de este procedimiento. Los resultados experimentales de muestran que se requieren las siguientes condiciones: (1) la concentración inicial de ácido nítrico debe ser de 2 a 3 moles/litro; (2) la relación molar entre el  $\text{HNO}_3$  y el  $\text{U}_3\text{O}_8$  debe ser mayor de 8; y (3) deben prevalecer condiciones de ebullición para obtener la conversión completa en el menor período de tiempo.

El tiempo necesario para una reacción completa osciló entre 40 y 135 minutos en condiciones de ebullición. El aumento de la concentración de ácido nítrico disminuyó el tiempo de la reacción completa. Con una concentración inicial de ácido nítrico de 3 moles/litro, se obtuvo una reacción completa en 40 minutos. Por el contrario, se requirió un tiempo de 135 minutos para completar la reacción con 2 moles/litro. Si se reduce la temperatura por debajo del punto de ebullición, aumentará el tiempo necesario para completar la reacción.

La Fig. 4 muestra los datos experimentales

obtenidos de las soluciones finales de nitrato de uranilo obtenidas con este procedimiento. La concentración de uranio está comprendida entre 180 y 240 g U/litro, con una concentración de ácido libre menor de 1 mol/litro. Esto satisface los requisitos del nitrato de uranilo de alimentación para la precipitación de diuranato amónico (ADU). En estas condiciones, la concentración de nitrato de uranilo cae por debajo de la curva de solubilidad. Por consiguiente, no hay presentes cristales de hexahidrato nitrato de uranilo en el producto de alimentación al procedimiento de precipitación.

Las características cerámicas de las pastillas sinterizadas están determinadas por el área superficial específica ( $m^2/g$ ) y por la morfología del polvo de  $UO_2$ . Si el área superficial específica es menor de  $3.5 m^2/g$ , se observa una menor densidad de sinterizado, por debajo del 97,5% de la densidad teórica, junto con defectos de la pastilla tales como escamado de los extremos, grietas radiales, etc. Los polvos con área específica elevada (es decir, mayor de  $3.5 m^2/g$ ) producen la pastilla de calidad de la invención, concretamente una pastilla con alta densidad de sinterizado y pocos defectos tras el esmerilado.

El polvo de área superficial elevada obtenido con el procedimiento de recuperación de menudos descrito por la invención se pasiva preferiblemente como se describe en la Patente de los Estados Unidos N° 5.069.888 otorgada a Larson y otros, comunmente cedida al cesionario de la presente solicitud. El asunto objeto de la Patente de los Estados Unidos N°, 5.069.888 se incorpora aquí como referencia.

El pasivado controla la relación O/U durante la preparación, prensado y sinterizado del polvo, y por consiguiente evita la oxidación espontánea e incontrolada, o la reacción pirofórica, de los óxidos de uranio del polvo. El control de la relación O/U es importante para conseguir una pastilla con alta densidad de sinterizado, así como las otras características cerámicas casi ideales conseguidas por la invención. El pasivado se realiza formando un compuesto de hidrato sobre la superficie de las partículas de óxidos de uranio.

El procedimiento de pasivado de la Patente de los Estados Unidos N° 5.069.888 es un procedimiento continuo que somete a los óxidos de uranio a un sistema de reacción de oxidación controlada que forma sobre las partículas de óxido de uranio una superficie protectora resistente a la oxidación. La capa pasivada preserva la relación O/U existente en los óxidos de uranio termodinámicamente inestables, por lo que después el óxido de uranio puede manejarse, almacenarse y/o procesarse al aire u otra atmósfera que contenga oxígeno sin que aumente apreciablemente la relación O/U.

Según este procedimiento de pasivado, los óxidos de uranio inestables son sometidos continuamente a una atmósfera controlada que contiene minúsculas proporciones de oxígeno, siendo el resto un medio gaseoso inerte o no oxidante, tal como argón, nitrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano y similares y mez-

clas de los mismos. El contenido en oxígeno de la atmósfera para este tratamiento deberá estar comprendido aproximadamente entre 0,3 y 0,6% en volumen. Esta atmósfera controlada de mezclas gaseosas adecuadas se suministra en continuo durante todo el tratamiento, para que entre en contacto con los óxidos de uranio, siendo los caudales preferidos de 2 a 4 kg/h para el óxido de uranio en partículas y aproximadamente 7 l/min (1 pie cúbico/min) para la mezcla gaseosa.

Además, mientras están expuestos a la atmósfera controlada con el contenido de oxígeno dado, los óxidos de uranio inestables se mantienen a una temperatura dentro del margen comprendido entre  $40^\circ C$  y  $250^\circ C$  aproximadamente. El mejor modo de mantener las condiciones adecuadas de temperatura es extraer la energía térmica, generada en la reacción de oxidación exotérmica, con el flujo gaseoso producido por la alimentación de la atmósfera controlada. Un flujo prácticamente continuo de la mezcla de gas conteniendo oxígeno que atraviesa el sistema en contacto con el óxido de uranio extraerá el calor indeseable y gobernará la reacción de oxidación. Por consiguiente, es preferible un equilibrio entre la tasa de oxidación y la tasa de extracción de calor por convección del gas. Los óxidos de uranio son sometidos a la atmósfera y temperatura especificadas durante un periodo de tiempo que oscila entre un mínimo de unos 12 minutos y unos 120 minutos.

Además, como se describe en la Patente de los Estados Unidos N° 5.069.888, la atmósfera controlada de gas inerte mezclado con la parte prescrita de oxígeno se aplica como flujo a contracorriente de los óxidos de uranio en partículas, según pasa el flujo continuo de partículas de óxido de uranio por una vasija de reacción giratoria y cerrada. Esta técnica proporciona una mezcla efectiva y uniforme del gas y de las partículas para una reacción homogénea, así como la extracción del calor de las partículas de óxido de uranio, lo cual finaliza la reacción de oxidación. La extracción de calor por el flujo de gas a contracorriente está diseñada para eliminar tanto el calor sensible de las partículas que penetran en la unidad reactiva como el calor generado por la reacción de oxidación controlada, así como para reducir la temperatura que tienen las partículas a su salida de la unidad reactiva hasta aproximadamente la temperatura ambiente (es decir,  $25^\circ C$ ).

La superficie pasivante de hidrato formada está compuesta por un monohidrato, es decir hidróxido de uranilo ( $UO_2(OH)_2$ ), o un dihidrato, es decir hidrato hidróxido de uranilo ( $UO_2(OH)_2 \cdot H_2O$ ), y típicamente una combinación del monohidrato y del dihidrato. La oxidación superficial controlada produce una capa o revestimiento de hidrato con un espesor de 3-10 Angstroms.

Las personas expertas en la fabricación de combustible nuclear hallarán fácilmente variaciones y modificaciones a los parámetros de procedimiento según la invención. Se pretende que todas estas variaciones y modificaciones estén incluidas en las reivindicaciones adjuntas.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para fabricar pastillas de  $\text{UO}_2$  de alta densidad de sinterizado a partir de material menudo de  $\text{UO}_2$  compuesto por los pasos siguientes:

oxidar material menudo de  $\text{UO}_2$  para formar partículas de  $\text{U}_3\text{O}_8$ ;

hacer reaccionar dichas partículas de  $\text{U}_3\text{O}_8$  con una solución de ácido nítrico para obtener una solución de nitrato de uranilo; y

hacer reaccionar dicha solución de nitrato de uranilo con hidróxido amónico para formar una lechada de partículas de diuranato amónico por precipitación,

caracterizado porque dicha precipitación se realiza en una primera y una segunda etapa, siendo el pH en dicha primera etapa menor que el pH en dicha segunda etapa y manteniéndose la cantidad de uranio precipitado de dicha solución de nitrato de uranilo durante dicha primera etapa de precipitación no mayor de un porcentaje predeterminado sustancialmente igual a 67%.

2. El procedimiento definido en la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de uranio precipitado de dicha solución de nitrato de uranilo durante dicha primera etapa de precipitación se mantiene en  $65 \pm 2\%$ .

3. El procedimiento definido en la reivindicación 1, caracterizado porque el resto del uranio se precipita de dicha solución de nitrato de uranilo durante dicha segunda etapa de precipitación.

4. El procedimiento definido en la reivindicación 1, caracterizado porque dicha solución de nitrato de uranilo tiene una concentración de uranio de 180 a 240 g U/litro y una concentración de ácido libre menor de 1 mol/litro.

5. El procedimiento definido en la reivindicación 1, caracterizado porque dicha solución de ácido nítrico tiene una concentración de ácido nítrico del orden de 2 a 3 moles/litro.

6. El procedimiento definido en la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar entre el ácido nítrico y el  $\text{U}_3\text{O}_8$  no es mayor de 8.

7. El procedimiento definido en la reivindicación 1, caracterizado porque dicha precipitación se realiza bajo condiciones de ebullición.

8. El procedimiento definido en la reivindicación 3, que comprende además los siguientes pasos:

extraer el agua amoniacada de dicha lechada de diuranato amónico para obtener un precipitado de diuranato amónico;

calcinar el precipitado de diuranato amónico para obtener  $\text{U}_3\text{O}_8$ ;

reducir el  $\text{U}_3\text{O}_8$  en una atmósfera de hidrógeno para formar polvo de  $\text{UO}_2$ ; y

pasivar dicho polvo de  $\text{UO}_2$  por medio de la formación de un compuesto de hidrato sobre la superficie de las partículas de dicho polvo.

9. El procedimiento definido en la reivindicación 1, caracterizado porque dicha solución de nitrato de uranilo se hace reaccionar con hidróxido amónico añadiendo amoníaco en una cantidad determinada según el siguiente algoritmo:

Flujo de nitrato de uranilo ( $\text{UNH}$ ) =  $14,59 (R/C_u)$

Flujo de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) =  $(\text{UNH}) (2C_u P / 238 + N)$

Flujo de agua =  $(\text{NH}_3) (M_2 / M_1 - 1)$

donde R es el caudal de  $\text{UO}_2$  (kg/h);  $C_u$  es la concentración de uranio (g U/litro); N es la molaridad del ácido nítrico; P es la fracción de uranio precipitada en la primera etapa de precipitación; y  $M_1$ ,  $M_2$  son las molaridades de  $\text{NH}_3$  diluido y concentrado, respectivamente.

10. Pastilla de  $\text{UO}_2$  de alta densidad de sinterizado fabricada a partir de material menudo de  $\text{UO}_2$  Por un procedimiento compuesto por los pasos siguientes:

oxidar material menudo de  $\text{UO}_2$  para formar partículas de  $\text{U}_3\text{O}_8$ ;

hacer reaccionar dichas partículas de  $\text{U}_3\text{O}_8$  con una solución de ácido nítrico para obtener una solución de nitrato de uranilo; y

hacer reaccionar dicha solución de nitrato de uranilo con hidróxido amónico para formar una lechada de partículas de diuranato amónico por precipitación.

caracterizado porque dicha precipitación se realiza en una primera y una segunda etapa, siendo el pH en dicha primera etapa menor que el pH en dicha segunda etapa y manteniéndose la cantidad de uranio precipitado de dicha solución de nitrato de uranilo durante dicha primera etapa de precipitación no mayor de un porcentaje predeterminado sustancialmente igual a 67%.

11. La pastilla de  $\text{UO}_2$  de alta densidad de sinterizado definida en la reivindicación 10, caracterizada porque la cantidad de uranio precipitado de dicha solución de nitrato de uranilo durante dicha primera etapa de precipitación se mantiene en  $65 \pm 2\%$ .

12. La pastilla de  $\text{UO}_2$  de alta densidad de sinterizado definida en la reivindicación 10, caracterizada porque el resto del uranio se precipita de dicha solución de nitrato de uranilo durante dicha segunda etapa de precipitación.

13. La pastilla de  $\text{UO}_2$  de alta densidad de sinterizado definida en la reivindicación 10, caracterizada porque dicha solución de nitrato de uranilo tiene una concentración de uranio de 180 a 240 g U/litro y una concentración de ácido libre menor de 1 mol/litro.

14. La pastilla de  $\text{UO}_2$  de alta densidad de sinterizado definida en la reivindicación 10, caracterizada porque dicha solución de ácido nítrico tiene una concentración de ácido nítrico del orden de 2 a 3 moles/litro.

15. La pastilla de  $\text{UO}_2$  de alta densidad de sinterizado definida en la reivindicación 10, caracterizada porque la relación molar entre el ácido nítrico y el  $\text{U}_3\text{O}_8$  no es mayor de 8.

16. La pastilla de  $\text{UO}_2$  de alta densidad de sinterizado definida en la reivindicación 10, ca-

caracterizada porque dicha precipitación se realiza bajo condiciones de ebullición.

17. La pastilla de  $\text{UO}_2$  de alta densidad de sinterizado definida en la reivindicación 12, caracterizada porque comprende además los siguientes pasos:

extraer el agua amoniacada de dicha lechada de diuranato amónico para obtener un precipitado de diuranato amónico;

calcinar el precipitado de diuranato amónico para obtener  $\text{U}_3\text{O}_8$ ;

reducir el  $\text{U}_3\text{O}_8$  en una atmósfera de hidrógeno para formar polvo de  $\text{UO}_2$ ; y

pasivar dicho polvo de  $\text{UO}_2$  por medio de la formación de un compuesto de hidrato sobre la superficie de las partículas de dicho polvo.

18. La pastilla de  $\text{UO}_2$  de alta densidad de sinterizado definida en la reivindicación 10, caracterizada porque dicha solución de nitrato de uranilo se hace reaccionar con hidróxido amónico añadiendo amoníaco en una cantidad determinada según el siguiente algoritmo:

Flujode nitrato de uranilo  $(\text{UNH}) = 14,59(\text{R}/\text{C}_u)$

Flujode amoníaco  $(\text{NH}_3) = (\text{UNH})(2\text{C}_u\text{P}/238 + \text{N})$

Flujode agua  $= (\text{NH}_3)(\text{M}_2/\text{M}_1 - 1)$

donde R es el caudal de  $\text{UO}_2$  (kg/h);  $\text{C}_u$  es la concentración de uranio (g U/litro); N es la molaridad del ácido nítrico; P es la fracción de uranio precipitada en la primera etapa de precipitación; y  $\text{M}_1$ ,  $\text{M}_2$  son las molaridades de  $\text{NH}_3$  diluido y concentrado, respectivamente.

19. Procedimiento para fabricar pastillas de  $\text{UO}_2$  de alta densidad de sinterizado a partir de material menudo de  $\text{UO}_2$  compuesto por los pa-

sos siguientes:

oxidar material menudo de  $\text{UO}_2$  para formar partículas de  $\text{U}_3\text{O}_8$ ;

5 hacer reaccionar dichas partículas de  $\text{U}_3\text{O}_8$  con una solución de ácido nítrico para obtener una solución de nitrato de uranilo; y

10 hacer reaccionar dicha solución de nitrato de uranilo con hidróxido amónico añadiendo amoníaco para formar una lechada de partículas de diuranato amónico por precipitación,

15 caracterizado porque dicha precipitación se realiza en una primera y una segunda etapa, siendo el pH en dicha primera etapa menor que el pH en dicha segunda etapa y manteniéndose la cantidad de uranio precipitado de dicha solución de nitrato de uranilo durante dicha primera etapa de precipitación no mayor de un porcentaje predeterminado, determinándose la cantidad de amoníaco añadida a dicha solución de nitrato de uranilo según el siguiente algoritmo:

25 Flujo de nitrato de uranilo  $(\text{UNH}) = 14,59(\text{R}/\text{C}_u)$

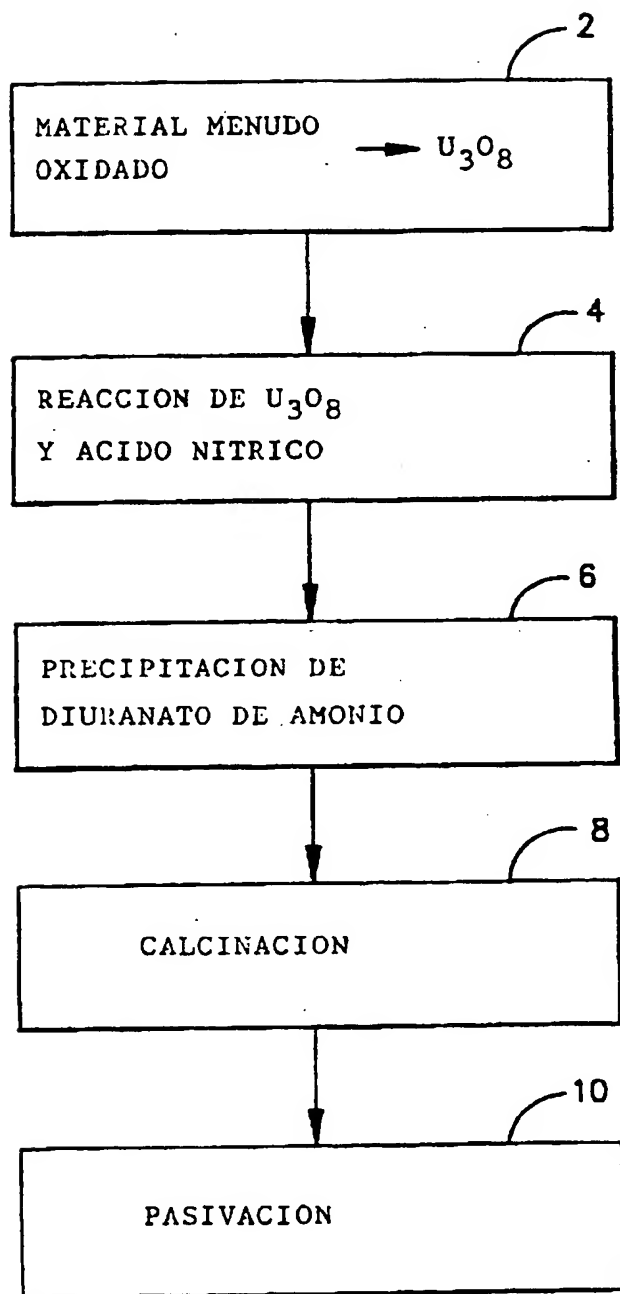
Flujo de amoníaco  $(\text{NH}_3) = (\text{UNH})(2\text{C}_u\text{P}/238 + \text{N})$

Flujo de agua  $= (\text{NH}_3)(\text{M}_2/\text{M}_1 - 1)$

30 donde R es el caudal de  $\text{UO}_2$  (kg/h);  $\text{C}_u$  es la concentración de uranio (g U/litro); N es la molaridad del ácido nítrico; P es la fracción de uranio precipitada en la primera etapa de precipitación; y  $\text{M}_1$ ,  $\text{M}_2$  son las molaridades de  $\text{NH}_3$  diluido y concentrado, respectivamente.

35 20. El procedimiento definido en la reivindicación 19, caracterizado porque la cantidad de uranio precipitado de dicha solución de nitrato de uranilo durante dicha primera etapa de precipitación se mantiene en  $65 \pm 2\%$ .

FIGURA 1





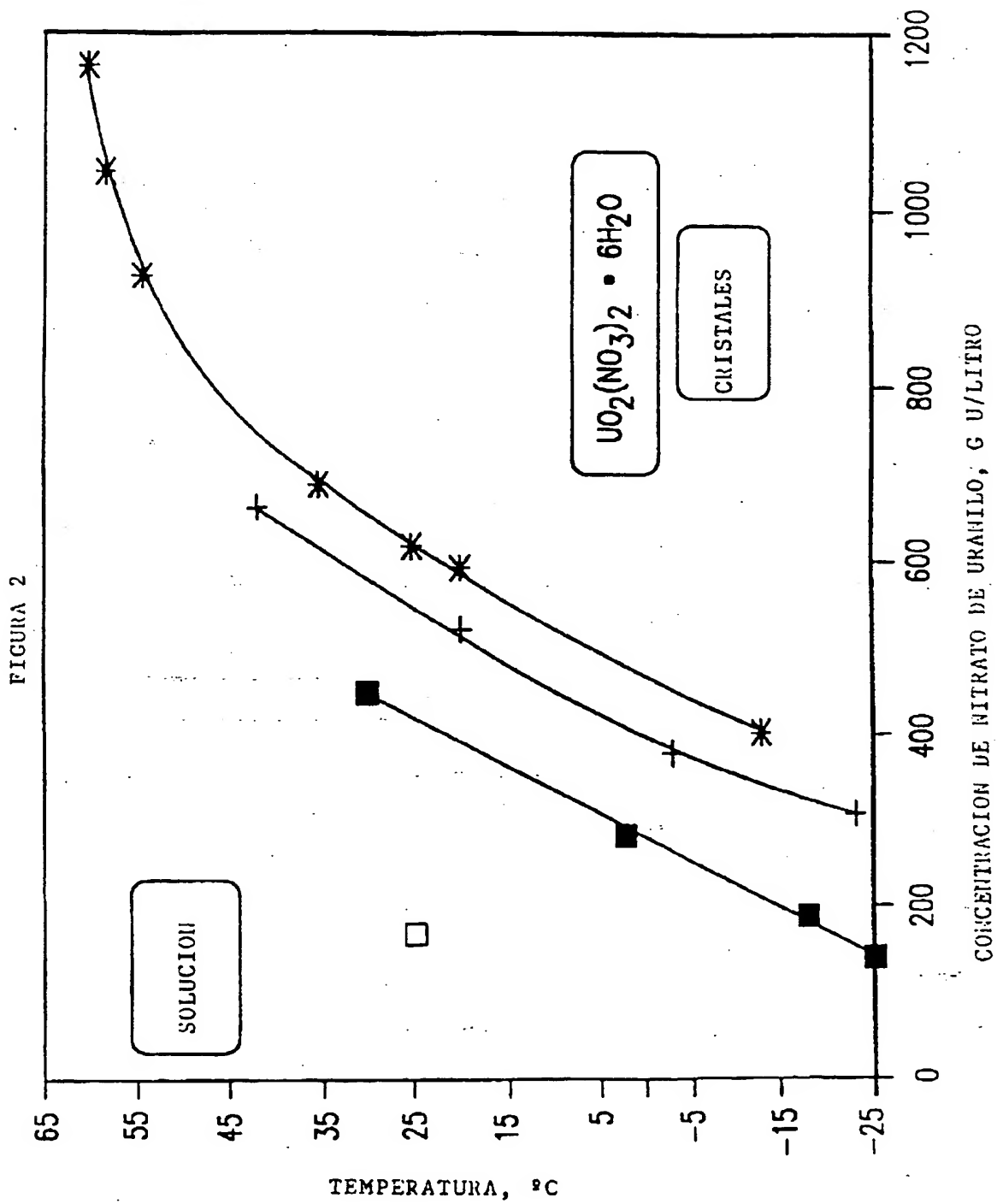


FIGURA 3

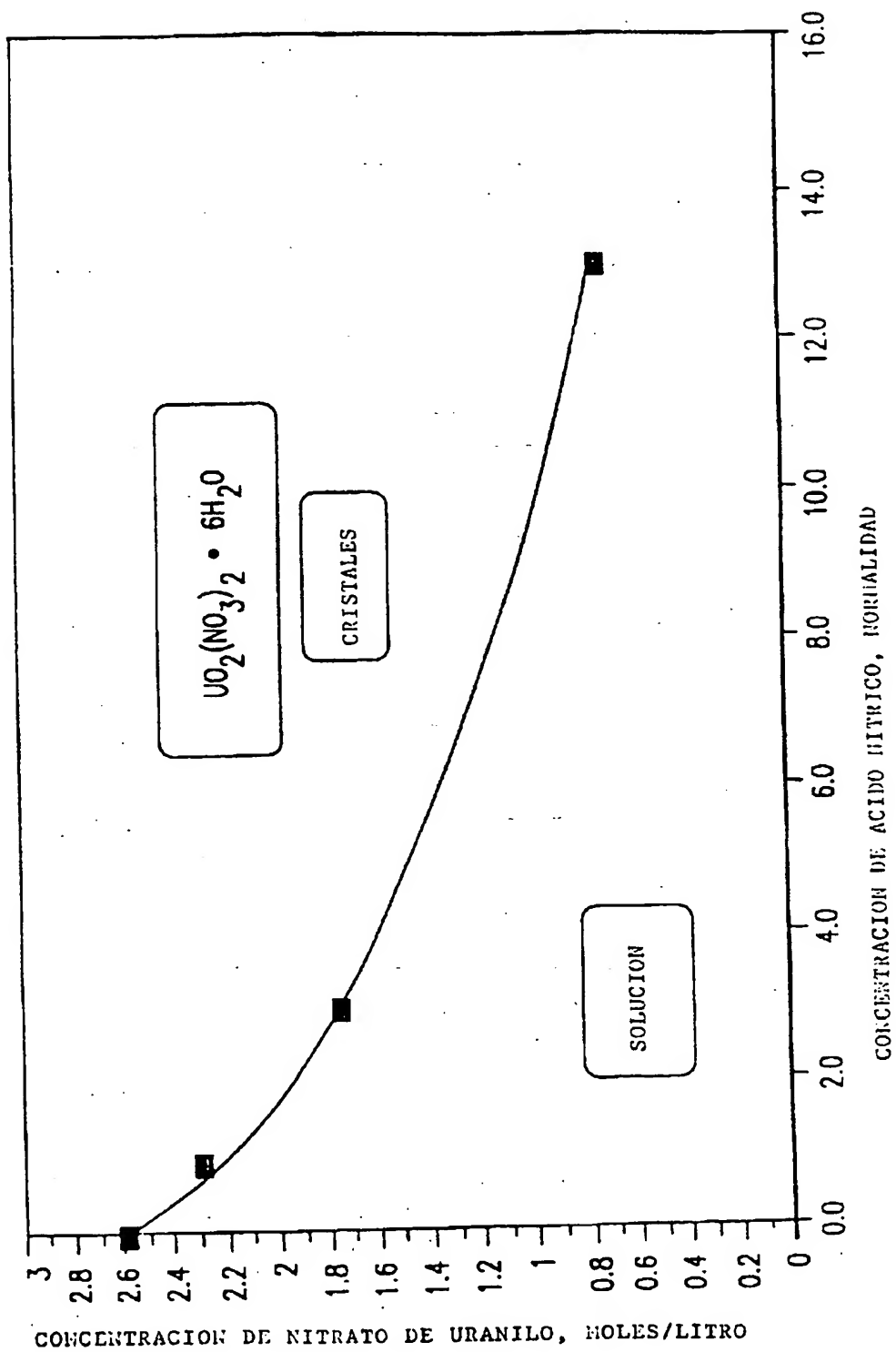
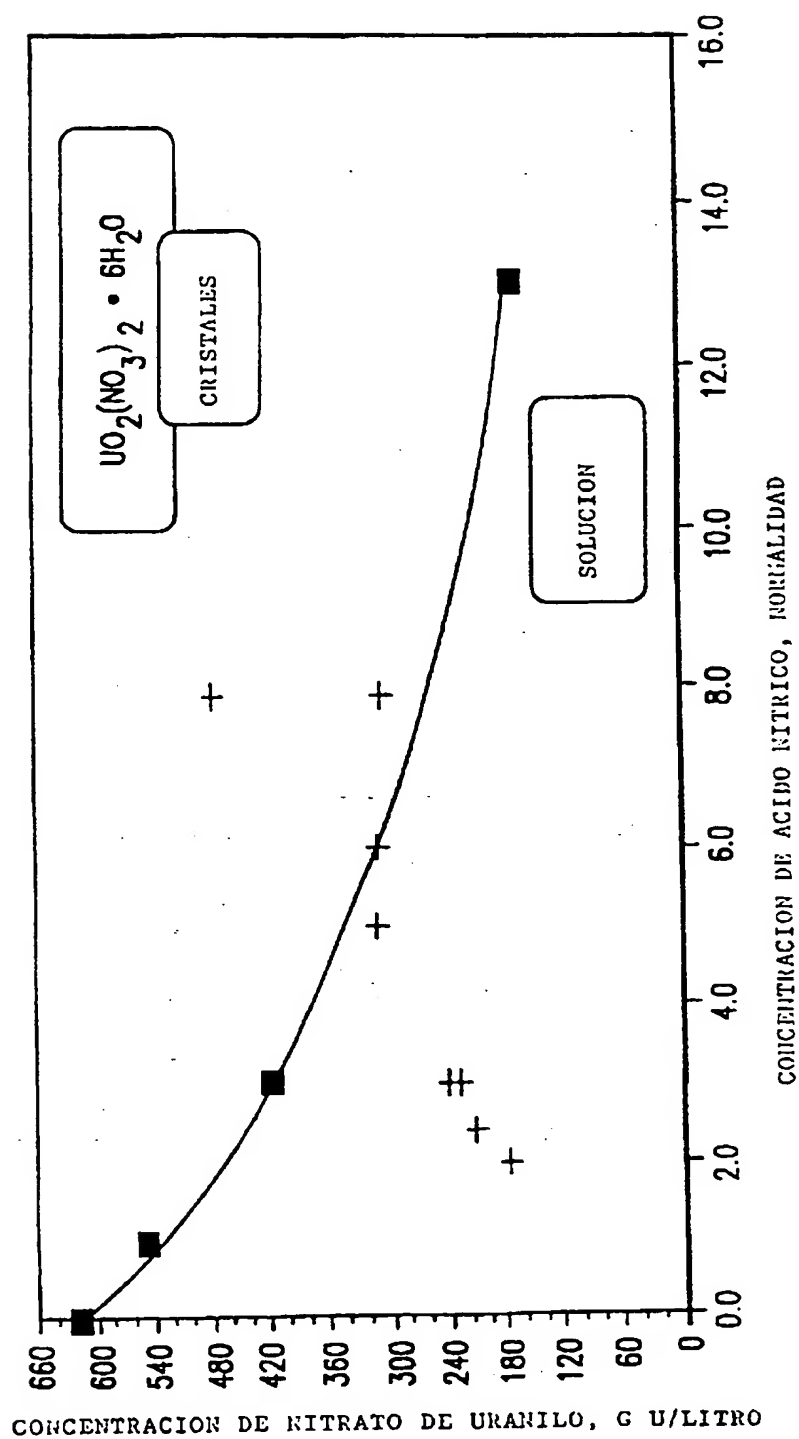


FIGURA 4





OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA

⑪ ES 2 102 933

⑫ N.º solicitud: 9400144

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 26.01.94

⑭ Fecha de prioridad: 01.01.93

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑮ Int. Cl.º: C01G 43/025

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	EP 344395 A (MITSUBISHI KINZOKU KABUSHIKI KAISHA) 06.12.89 * Página 3 *	1,10,19
A	EP 322480 A (MITSUBISHI KINZOKU KABUSHIKI KAISHA) 05.07.89 * Ejemplos. Reivindicaciones 1,2 *	1,10,19
A	Base de datos WPIL en Questel. Semana 8901. Derwent Publications Ltd. AN 89-003858 & JP 63282127 A (MITSUBISHI GENSHI NENRYO KK) 18.11.88 * Resumen *	1

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe  
27.06.97

Examinador  
M.P. Corral Martínez

Página  
1/1